

⑤ Int. Cl. 3 - Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 08 G 63/10

⑤ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigentum

DE 29 47 978 A 1

①
②
③
④

Offenlegungsschrift 29 47 978

Aktenzeichen: P 29 47 978.5
Anmeldetag: 28. 11. 78
Offenlegungstag: 12. 8. 80

⑤

Unionspriorität:

⑥ ⑦ ⑧

30. 11. 78 Japan P 148211-78

⑨

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Lacton-Polyestern

⑩

Anmelder:

Daicel Chemical Industries, Ltd., Sakai, Osaka (Japan)

⑪

Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.;
Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K., Dipl.-Ing.;
Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑫

Erfinder:

Kubo, Masayoshi, Saitama; Nakanishi, Michio, Niza, Saitama;
Kimura, Mamoru, Saitama (Japan)

DE 29 47 978 A 1

HOFFMANN · EITTE & PARTNER

2947978

PATENTANWÄLTER

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITTE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LIHN
DIPL.-ING. K. FUCHSE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
ARABELLASTRASSE 4 (STERNHAUS) · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911007 · TELEX 05-22619 (PATHE)

32 733 o/fg

Daicel Chemical Industries, Ltd., Sakai-shi / Japan

Verfahren zur Herstellung von Lacton-Polyestern

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1/ Verfahren zur Herstellung von Lacton-Polyestern durch Ringöffnungspolymerisation eines Lactons in Gegenwart einer metallhaltigen organischen Verbindung als Katalysator, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass man als Katalysator ein Alkoholat, Chelat oder organisches Säuresalz von Vanadin oder Molybdän verwendet.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass der Katalysator ein Alkoholat von Vanadin oder Molybdän ist.

030024/0774

ORIGINAL INSPECTED

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, dass der Katalysator ein Chelat von
Vanadin oder Molybdän ist.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, dass der Katalysator ein organisches
Säuresalz von Vanadin oder Molybdän ist.
5. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 oder 2, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t, das Alkoholat die Formel



worin R einen Rest bedeutet, der zurückbleibt nach Entfer-
nung der Hydroxylgruppe von einem Alkohol.

6. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 oder 3, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t, dass das Chelat Acetylacton,
Benzoylacton, Trifluoracetylacton, Äthylacetoacetat,
Salicylaldehyd, Acetylacetonimin oder Salicylaldehyd-
imin ist.
7. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 oder 4, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t, dass die Säure Naphthensäure,
Zitronensäure, Oxalsäure oder Benzoesäure ist.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, dass die Polymerisation in Gegenwart
eines Polymerisationsinitiators mit wenigstens einem akti-
ven Wasserstoffatom durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, dass der Katalysator eine organische
Molybdänverbindung ist.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Polymerisation in Abwesen-
heit eines Polymerisationsinitiators durchgeführt wird und
das Lacton einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,15 % oder weniger
hat.
11. Verfahren zur Herstellung eines Lacton-Polyesters durch
Ringöffnungspolymerisation eines Lactons in Gegenwart einer
metallhaltigen organischen Verbindung als Katalysator und
eines Polymerisationsinitiators, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass der Katalysator Zink- oder Titan-
acetylacetonat ist.
12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass der Katalysator Zink-bisacetylaceto-
nat $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Titan-diisopropoxy-bisacetylacetonat
 $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_3\text{H}_7))_2$, Bisacetylacetonatotitanoxid $\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$,
Titantriacetylacetonat $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, Bisacetylacetonato-
titandichlorid $\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ oder Bis(triacetylacetonato-
titan) $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Ti} \cdot \text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ist.
13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass das Lacton wenigstens 5 Kohlen-
stoffatome hat.
14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass das Lacton ϵ -Caprolacton ist.

HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

2947978

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
ARABELLASTRASSE 4 (STERNHAUS) · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911607 · TELEX 63-29619 (PATHE)

- 4 -

32 733 o/fg

Daicel Chemical Industries. Ltd., Sakai-shi / Japan

Verfahren zur Herstellung von Lacton-Polyestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern durch Ringöffnungspolymerisation von Lactonen.

Man kann aus Lactonen, wie ϵ -Caprolacton zwei Arten von Polyestern herstellen. Bei dem einen Typ erhält man einen Polyester, der ein wachsähnlicher Feststoff bis eine viskose Flüssigkeit sein kann, indem man Lactone zusammen mit organischen Verbindungen mit einem reaktiven Wasserstoffatom, wie Glycole oder Aminoalkohole (organische Initiatoren) erhitzt. Diese Polyester sind als Rohstoffe für die Synthese von Polyurethanen oder als Weichmacher für Vinylharze geeignet. Im allgemeinen haben Polyester dieses Typs ein Molekulargewicht von weniger als einigen Tausend (z.B. etwa 300 bis 7.000) [siehe japanische Patentveröffentlichung Nr. 5293/59].

030024/0774

Der andere Typ betrifft feste Polymere mit einem höheren Molekulargewicht. Polymere mit einem Molekulargewicht von mehr als 12.000 haben im Gegensatz zu den wachsähnlichen niedrigmolekulargewichtigen Polymeren eine hohe Festigkeit und können als strukturelle Materialien, wie Beschichtungen für Filme und Klebstoffe, einschliesslich Heiss-schmelzkleber verwendet werden. Z.B. wird Poly- ϵ -caprolacton mit einem Molekulargewicht von etwa 40.000, das unter dem Handelsnamen PCL-700 von der Union Carbide Corporation vertrieben wird, eine Reissfestigkeit von 3.000 bis 4.000 Psi (210 bis 280 kg/cm²) und eine Dehnung von 500 bis 1.000 %, wie von der Gesellschaft in einer Broschüre beschrieben wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung solcher Polyester durch Ringöffnungspolymerisation von Lactonen.

Es ist bekannt, dass man die niedrigmolekulargewichtigen Polyester, die als Weichmacher oder Zwischenprodukte für die Herstellung von Polyurethanharzen geeignet sind, erhalten kann, indem man Lactone unter Verwendung von Verbindungen, die wenigstens ein aktives Wasserstoffatom enthalten, wie ein Hydroxyl- oder Aminogruppen-Wasserstoffatom, z.B. Glycole oder Amine, als Initiatoren verwendet. Bei der Herstellung solcher Lacton-Polyester werden verschiedene organische Säuren, anorganische Säuren, Metalle und Metallverbindungen als Katalysatoren verwendet.

Typische Beispiele für metallische Katalysatoren sind Organozinn-Verbindungen oder organische saure Zinnsalze, wie Dibutylzinnoxid oder Zinnoctylat. Anorganische Katalysatoren, wie Carbonate oder Oxide und metallische

organische Katalysatoren, wie Acetate und Chelat-Verbindungen, sind gleichfalls bekannt und leiten sich von zahlreichen anderen Metallen, wie Natrium, Lithium, Magnesium, Aluminium und dergleichen, ab. In der US-PS 2 878 236 (japanische Patentveröffentlichung 5294/59) wird beschrieben, dass Chelat-Verbindungen von 18 Metallen, die sich zum Teil mit den vorher angegebenen Metallen überlappen, als Katalysatoren bei der Herstellung von niedrigmolekulargewichtigen Polyestern verwendet werden können. In der vorerwähnten US-PS wird dargelegt, dass für eine ausreichende Beschleunigung der Reaktion der Polymerisationskatalysator in einer Menge von z.B. 0,05 bis 0,1 % angewendet wird. Man kann jedoch keine verhältnismässig grosse Menge des Katalysators in dem Lacton-Polyester verbleiben lassen, weil dadurch das Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharzen, wofür niedrigmolekulargewichtige Lacton-Polyester hauptsächlich verwendet werden, nachteilig beeinflusst wird. Ein solcher zurückbleibender Katalysator neigt dazu, die Gelzeit zu verkürzen; dies erschwert die Handhabung und verschlechtert die Hydrolysebeständigkeit und die Wärmebeständigkeit der gebildeten Polyurethanharze. Deshalb hat man nach dem Stand der Technik häufig Gegenmassnahmen angewendet, z.B. die Entfernung des Katalysators aus dem Lacton-Polyester oder die Zugabe von Markierungsmitteln.

Aus der japanischen Patentveröffentlichung 5293/59 ist es bekannt, dass Titansäureester (z.B. Butyltitanat) als Katalysatoren zur Herstellung von Polyestern mit verminderter Verfärbung innerhalb kurzer Zeiträume geeignet sind. Diese Katalysatoren polymerisieren unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und werden dann inaktiv und dies erschwert ihre Handhabung. Eine Nacharbeitung der Versuche

hat auch gezeigt, dass selbst dieser Katalysator eine Verfärbung der Polyester begünstigt.

Die bekannten Katalysatoren sind deshalb nicht voll befriedigend für die Herstellung von farblosen Polyestern mit einer niedrigen Säurezahl.

Die Ringöffnungspolymerisation von Lactonen in Gegenwart der vorerwähnten Katalysatoren wird im allgemeinen durchgeführt, um niedrigmolekulargewichtige Polyester in Gegenwart der vorerwähnten Initiatoren zu erhalten. Bei einem Versuch, hochmolekulargewichtige Polyester (mit einem Molekulargewicht von mehr als 12.000) zu erhalten, werden Lactone ohne Verwendung eines Initiators in Gegenwart von bekannten Katalysatoren, die jedoch nicht die nachfolgend beschriebenen organometallischen Verbindungen waren, erhitzt, wobei die Polymerisationsumwandlung des Lactons niedrig ist, und man keine Polymeren mit hohem Molekulargewicht erhält. Es wird berichtet, dass ein Polycaprolacton, welches unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Katalysator erhalten wurde, ein hartes, brüchiges, wachsähnliches Polymer mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 4.000 ist (Natta . et al., J. Am. Chem. Soc., 56, 455, 1934). Auch mit vielen anderen Katalysatoren erzielt man nur niedrige Polymerisationsumwandlungen (siehe die spätern Vergleichsversuche).

Aus US-PSen 3 021 310 (japanische Patentveröffentlichung Nr. 23917/65), 3 021 309 (japanische Patentveröffentlichung Nr. 26 557/65) und 3 632 669 (japanische Patentveröffentlichung Nr. 14739/72 sind Verfahren zur Herstellung von Lacton-Polymeren mit hohem Molekulargewicht bekannt. Das Durchschnittsmolekulargewicht der dortigen Polymere liegt zwischen

einigen Hundert bis einigen Hunderttausend, z.B. zwischen 900 und 250.000 oder höher. In einem speziellen Ausführungsbeispiel wird dargelegt, dass man ein hochkristallines, faserbildendes, festes Polymer erhält, wobei das Molekulargewicht allerdings nicht besonders beschrieben wird. Die dort beschriebenen Katalysatoren für die Herstellung von Lacton-Polymeren sind Organometallverbindungen, wie Phenylmagnesiumbromid, Butyllithium, Polyisobutyl-aluminiumoxid oder Di-butylzink. Bei diesen Katalysatoren ist das Kohlenstoffatom eines organischen Restes direkt an ein Aluminiumatom oder ein Metallatom der ersten oder zweiten Gruppe des periodischen Systems gebunden. Diese Organometallverbindungen haben eine schlechte Stabilität und sind sehr schwierig zu handhaben, weil sie bei Kontakt mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit sich zersetzen oder verbrennen. Ausserdem benötigt man grosse Mengen dieser Katalysatoren für die Herstellung von Lacton-Polymeren (wenigstens 0,3%), und das Verbleiben von verhältnismässig grossen Mengen der Katalysatoren in den Lacton-Polymeren nach der Polymerisationsreaktion beeinflusst die Wärmebeständigkeit und dergleichen der Produkte. Deshalb ist es häufig erforderlich, die zurückbleibenden Katalysatoren zu entfernen.

Eine Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Lacton-Polyestern unter Verwendung neuer Katalysatoren zu zeigen, welches nicht die Nachteile des Standes der Technik hat. Diese Katalysatoren können schon in geringen Mengen die Polymerisationsreaktion der Lactone vollständig zu Ende führen, und bewirken keine Verfärbung der entstehenden Polyester. Die erhaltenen Polyester kann man direkt als Materialien für Polyurethanharze,

die als Elastomere, Schaumstoffe und elastische Füden Verwendung finden, verwenden, ohne dass man die Katalysatoren daraus entfernen muss.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Lacton-Polymeren mit hohem Molekulargewicht von mehr als 12.000 zu zeigen, bei dem man keine speziellen Organometallverbindungen, die nur schwer zu handhaben sind, verwenden muss.

Das erste Ziel der Erfindung wird erzielt, indem man einen Katalysator aus den nachfolgenden Verbindungen auswählt:

- (1) Alkoholate von Vanadin oder Molybdän der Formel
 $(\text{Mo}(\text{OR})_4, \text{V}(\text{OR})_3, \text{VO}(\text{OR})_3$

worin R einen Rest bedeutet, der zurückbleibt nach Entfernung von OH von einem Alkohol. Solange eine wirksame Menge des Alkoholats als Katalysator in dem Lacton-monomer gelöst werden kann, spielt die alkoholische Gruppe in diesen Katalysatoren keine Rolle und kann ausgewählt werden unabhängig davon, ob sie gesättigt, ungesättigt, aliphatisch, alicyclisch, aromatisch und dergleichen ist. Weiterhin ist auch die Zahl der Kohlenstoffatome in R nicht besonders begrenzt, wobei üblicherweise R bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält und z.B. eine Alkylgruppe, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl oder Lauryl oder Benzyl bedeutet.

- (2) Vanadin- oder Molybdän-Chelate, wie Chelate von Molybdän oder Vanadin mit Acetylaceton, Benzoylaceton, Trifluoracetylaceton, Äthylacetoacetat, Salicylaldehyd, Acetylacetonimin oder Salicylaldehydimin.

(3) Vanadin- oder Molybdänsalze von organischen Säuren, wie Salze der Naphthensäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Benzoesäure, Palmitinsäure, Oleinsäure und dergleichen. Solange eine wirksame Menge des Salzes der organischen Säure als Katalysator im Lacton-Monomer gelöst ist, kann man die das Vanadin- oder Molybdänsalz bildende organische Säure auswählen unabhängig davon, ob es sich um eine gesättigte, ungesättigte, aliphatische, alicyclische oder aromatische Säure handelt. Die Zahl der Kohlenstoffatome in der organischen Säure ist nicht besonders begrenzt, aber üblicherweise haben die organischen Säuren bis zu 20 Kohlenstoffatome.

(4) Acetylacetonate von Zink oder Titan, wie Zink-bisacetylacetonat $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Titan-diisopropoxybisacetylacetonat $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, Bisacetylacetonattitanoxid $\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Titantrisacetylacetonate $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, Bisacetylacetonattitandichlorid $\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, und Bis(trisacetylacetonattitan) $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \text{Ti} \cdot \text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Aus dem Stand der Technik ist die Verwendung von Vanadin- oder Molybdän-Verbindungen, wie sie unter (1) bis (3) gezeigt werden, als anorganische Katalysatoren oder als metallorganische Katalysatoren bei der Lacton-Polymerisation nicht bekannt. Aus den US-PSen 2 933 478 und 2 878 236 (japanische Patentveröffentlichungen 5293/59 und 5294/59) sind Verbindungen von 10 bzw. 18 Metallen bekannt, aber diese Metalle fallen hauptsächlich in die erste bis vierte Gruppe des periodischen Systems und die Eisengruppe ("Eisengruppe" wird hier als Bezeichnung für die Gruppe VIII des periodischen Systems, die Eisen, Kobalt und Nickel einschliesst, verwendet). Aufgrund der Ergebnisse, die man mit dem grossen Bereich der in diesen Druckschriften untersuchten Verbindungen erzielt hat, ist

es unerwartet, dass Metalle der Gruppe VA und VIA des periodischen Systems, wie Vanadin und Molybdän, wirksame Katalysatoren sind.

Die vorerwähnten Zink- und Titan-Verbindungen gehören zu den Chelat-Verbindungs-Katalysatoren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind (siehe US-PS 2 878 236, entsprechend japanischer Patentveröffentlichung 5294/59). Obwohl Glycol-Chelate oder Alkanolamin-Chelate sowie auch andere Chelat-Verbindungen, wie Ketoalkohole, Keto-Säuren und Milchsäure (Hydroxysäure) als besonders wirksame Chelat-Verbindungs-Katalysatoren bekannt sind, wurde doch bisher niemals beschrieben, dass man Lactone unter Verwendung von Metallacetylacetonat-Verbindungen als Katalysatoren polymerisieren kann. Ebenso wenig ist aus dem Stand der Technik bekannt, dass die Zink- oder Titanacetylacetonat-Verbindungen, die erfindungsgemäss verwendet werden, Polymerisationsaktivität schon bei geringen Mengen aufweisen, und dass man mit Ihnen Lactonpolyester mit überlegenen Farbeigenschaften und einem überlegenen Pot-Life erhält.

Werden Lactone in Gegenwart der speziellen, erfindungsgemässen Katalysatoren polymerisiert, so verwendet man eine Verbindung mit einem aktiven Wasserstoff in dem Reaktionssystem als Initiator, um niedrigmolekulargewichtige Polyester zu erhalten, die für die Herstellung von Polyurethan brauchbar sind. In der Praxis wird die Umsetzung durchgeführt, indem man den organischen Initiator, typischerweise eine organische Verbindung mit zwei Hydroxyl- oder Aminogruppen in einer Menge zugibt, die dem gewünschten Molekulargewicht entspricht. Allgemein gesagt ist das Verhältnis von Initiator zu Monomer direkt proportional dem Verhältnis des

Molekulargewichtes des Initiators zu dem Molekulargewicht des Polymers minus dem Molekulargewicht des Initiators:

$$\frac{A}{B} = \frac{C}{D-C}$$

- A: Menge des Initiators (Gewicht)
- B: Menge des Lacton-Monomer (Gewicht)
- C: Molekulargewicht des Initiators
- D: gewünschtes Molekulargewicht des Polymer.

Will man jedoch ein hochmolekulargewichtiges Lacton-Polymer herstellen, so gibt man keinen organischen Initiator zu, denn schon Spuren an Feuchtigkeit, die als Verunreinigung vorliegen, wirken als Initiator, wie nachfolgend beschrieben wird.

Das zweite Ziel der Erfindung erzielt man durch Ringöffnungspolymerisation von Lactanen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 0,15 % oder weniger in Gegenwart einer organischen Molybdän-Verbindung als Katalysator und ohne einen Initiator.

Die bei diesem Verfahren ausgewählte organische Molybdän-Verbindung gehört zu den in (1) bis (3) beschriebenen Molybdän-Verbindungen. Die Verbindungen von Gruppen (1) und (2) werden bevorzugt, weil sie leicht erhältlich sind und eine bessere Stabilität aufweisen.

Wird ein Lacton-Monomer mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 0,15 % in Gegenwart eines solchen molybdänhaltigen Katalysators erhitzt, so findet schnell eine Ringöffnungspolymerisation statt, ohne Zugabe eines organischen Initiators, und man erhält ein Lacton-Polymer mit hohem Molekulargewicht und mit einer hohen Umwandlung. Dieser Katalysator hat eine gute

Stabilität, ist leicht zu handhaben und bringt die Umsetzung auch bei Verwendung in geringen Mengen vollständig zum Abschluss. Der gebildete Polyester ist im wesentlichen farblos und in den meisten Fällen ist es nicht erforderlich, den Katalysator aus dem Polymer zu entfernen. Von den zahlreichen untersuchten metallischen und nichtmetallischen Verbindungen haben sich diese Molybdän-Verbindungen als besonders geeignet zur Herstellung von hochmolekulargewichtigen Lacton-Polymeren erwiesen.

Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Lactons und vorzugsweise etwa 0,0005 bis 0,01 Gew.-% (5 bis 100 ppm) angewendet. Selbst bei einer niedrigeren (z.B. weniger als 10 ppm) Konzentration als sie normalerweise in dieser Reaktion verwendet wird, kann der Katalysator die Reaktion noch innerhalb verhältnismässig kurzer Zeit zu Ende bringen.

Die erfindungsgemäss verwendeten Lactone sind Lactone mit wenigstens 5 und vorzugsweise wenigstens 6 und bis zu 12 Kohlenstoffatomen im Ring, die gewünschtenfalls durch eine Alkylgruppe substituiert sein können, sowie auch Mischungen solcher Lactone. Beispiele für solche Lactone sind δ -Valerolacton (VL), β -Äthyl- δ -valerolacton, ϵ -Caprolacton (CL), α -Methyl- ϵ -caprolacton (MCL), β -Methyl- ϵ -caprolacton, γ -Methyl- ϵ -caprolacton, β , δ -Dimethyl- ϵ -caprolacton (DMCL), 3,3,5-Tri-methyl- ϵ -caprolacton (TMCL), Enantholacton (7-Heptanolid) und Dodecanolacton (12-Dodecanolid, DL).

Als Polymerisationsinitiatoren, die verwendet werden können, sind Verbindungen mit wenigstens einem aktiven Wasserstoff geeignet. Typische Beispiele für solche Polymerisationsinitiatoren sind Alkohole, z.B. aliphatische oder aromatische Diole, wie

Äthylenglycol (EG), 1,4-Butandiol (1,4-BG), Diäthylenglycol (DEG), 1,6-Hexandiol (1,6-HD) und Bis(hydroxymethyl)benzol (BHB) sowie Amine, z.B. aliphatische oder aromatische Diamine, wie Äthylendiamin (EDA) und Phenylendiamin.

Die Reaktionstemperatur, die im allgemeinen für diese Art von Reaktion verwendet wird, beträgt wenigstens 50°C und liegt vorzugsweise bei 100 bis 200°C. Zur Herstellung von farblosen Lacton-Polyestern wird die Umsetzung in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionszeit hängt von der Art des Lactons und des Polymerisationsinitiators, dem Mischungsverhältnis, der Konzentration des Katalysators, der Reaktionstemperatur und dergleichen ab. Im allgemeinen erhält man nach einer ein- bis 24-stündigen Reaktionszeit eine Lacton-Umwandlung von wenigstens 99,5 %.

Die Polymerisationsreaktion kann in der Masse in einer inerten Gasatmosphäre, wie Stickstoff, durchgeführt werden, oder kann auch in Gegenwart eines inerten und normalerweise flüssigen organischen Lösungsmittels vorgenommen werden. Beispiele für solche Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform und Trichloräthylen, und Äther, wie Tetrahydrofuran (THF). Die Menge des verwendeten Lösungsmittels beträgt das 1- bis 10-fache (Volumen) des Lacton-Monomeren.

Bei der Polymerisation von Lactonen wirkt eine aktive Wasserstoffverbindung (z.B. -OH, -NH und dergleichen) in dem Gemisch als Polymerisationsinitiator und die Menge beeinflusst erheblich das Molekulargewicht des entstehenden Polymeren. Um niedrigmolekulargewichtige Polymere mit einem Molekulargewicht von einigen Tausend zu erhalten, gibt man in der Praxis einen organischen Initiator zu, um das gewünschte Molekulargewicht zu erhalten, und auch um einen

ausreichenden Polymerisationsgrad zu erzielen. Die so erhaltenen Lacton-Polyester haben im allgemeinen ein Durchschnittsmolekulargewicht von 300 bis 12.000 und eine Säurezahl von 1 oder weniger. Solche Polyester sind als Materialien für die Synthese von Polyurethan geeignet. Die Säurezahl des unter Verwendung eines üblichen Metallchelatkatalysators erhaltenen Polyesters sind oftmals zu hoch (z.B. 1,7 bis 4,1) für die Herstellung von Polyurethane, wie aus Spalte 13 in US-PS 2 878 236 (entsprechend japanischer Patentveröffentlichung 5294/59) hervorgeht. Hohe Säurezahlen verkürzen das Pot-Life und beeinflussen nachteilig die Hydrolysebeständigkeit der Polyurethane. Liegt die Säurezahl des Lactonpolyesters bei 1 (mg KOH/g) oder darunter, so treten diese Nachteile nicht ein.

Um durch die Ringöffnungspolymerisation von Lactonen hochmolekulargewichtige Polyester zu erhalten, sollte ein organischer Initiator nicht verwendet werden, und der Feuchtigkeitsgehalt des Lactons und des Lösungsmittels (falls verwendet) muss begrenzt sein. Zum Erhalt von Polymeren mit einem Molekulargewicht von mehr als 12.000 soll der Feuchtigkeitsgehalt des Lactons auf 0,15 % oder darunter eingestellt werden. Um Polymere mit höheren Molekulargewichten zu erhalten, müssen Lactone mit niedrigeren Feuchtigkeitsgehalten oder praktisch wasserfreie Lactone verwendet werden. Die Kohlenstoffverbindungen von Molybdän leiten die Ringöffnungspolymerisation des Lactons mit einer ausreichend hohen Geschwindigkeit ein, und zwar auch dann, wenn nur eine geringe Menge an Wasser, das als Initiator wirkt, vorhanden ist, und man erhält Polymere mit einem Molekulargewicht von 50.000 bis zu einigen hundert Tausend. Höhere

Molekulargewichte werden bevorzugt, weil sie bessere mechanische Eigenschaften, wie die Reissfestigkeit, ergeben. Diese hochmolekulargewichtigen Polymere haben bei Temperaturen bis zu etwa 60°C eine ausreichende Festigkeit und erweichen ganz plötzlich bei etwa 60°C.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Als Reaktionsgefässe kann man solche verwenden, wie sie üblicherweise bei der Herstellung von Polymeren eingesetzt werden, z.B. Glasgefässe oder Stahlknetter. Es besteht keine Beschränkung hinsichtlich der Reihenfolge der Zugabe des Katalysators und des Lactons. Im allgemeinen wird es jedoch bevorzugt, den Katalysator in das Reaktionssystem, in welchem sich das Lacton und gewünschtenfalls ein inertes organisches Lösungsmittel befindet, zu geben.

Erfindungsgemäss kann man einen Polyester, der nicht nachteilig durch den Katalysator oder durch eine saure Komponente beeinflusst wird, herstellen, indem man das Lacton in Gegenwart einer geringen Menge (z.B. 10 ppm) des Katalysators eine verhältnismässig kurze Zeit polymerisiert.

Verwendet man die erfindungsgemässen Vanadin- oder Molybdänkatalysatoren, so erhält man Polyester auch aus solchen Lactonen, die nach dem Stand der Technik nur schwierig zu polymerisieren waren, z.B. 3,3,5-Trimethyl- ϵ -caprolacton. Da der erfindungsgemässe Katalysator auch in niedrigen Konzentrationen eine hohe Aktivität aufweist, und hohe Umwandlungen an Lacton ergibt, ist ein Entfernen von zurückbleibendem Monomer oder Katalysator nicht nötig und die Verfärbung des entstandenen Polyesters kann merklich vermindert werden.

Man kann erfindungsgemäss Lacton-Polymere mit hohem Molekulargewicht und hoher Festigkeit herstellen, ohne dass man organometallische Verbindungen, die nur schwer zu handhaben sind, verwenden muss.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsversuche beschreiben die Erfindung ausführlich.

Beispiel 1

Zu 913,12 g ϵ -Caprolacton und 30,06 g Äthylenglycol als Reaktionsinitiator wurden 5 ppm, bezogen auf ϵ -Caprolacton, Molybdän(IV)n-propylat als Katalysator gegeben. In einem Stickstoffstrom wurde die Umsetzung bei 170°C durchgeführt. Alle 30 Minuten wurde die Umwandlung von ϵ -Caprolacton überprüft und die Umsetzung wurde fortgesetzt, bis die Umsetzung an ϵ -Caprolacton wenigstens 99,5 % betrug. 3 h wurden für diese Reaktion benötigt. Der entstandene Polyester war ein wachsähnlicher Feststoff bei Raumtemperatur und hatte eine Hydroxylzahl von 56,05, eine Säurezahl von 0,15, einen Hazen-Index (APAH) in geschmolzenem Zustand von 20.

Dieser Polyester wurde einer Urethanisierungsumsetzung unterworfen. Die dabei entwickelte Wärme war geringer als bei Verwendung eines Polyesters der gemäss Vergleichsversuch 1 erhalten wurde. Die erreichte Maximaltemperatur war 92°C und die für die Gelierung benötigte Zeit von 6 Minuten ermöglichte ein gutes Arbeiten.

Verwendet man dagegen einen Polyester gemäss Vergleichsversuch 1, so wird eine Maximaltemperatur bei der Urethanisierungsreaktion von 110°C erreicht, und die Gelierzeit beträgt nur 2 Minuten.

Vergleichsversuch 1

Zu 456,56 g ϵ -Caprolacton und 15,03 g Äthylenglycol als Reaktionsinitiator wurden 10 ppm, bezogen auf ϵ -Caprolacton, Tetrabutyltitanat (TBT) als Katalysator gegeben und die Umsetzung wurde in einem Stickstoffstrom bei 170°C durchgeführt.

Wie in Beispiel 1 wurde die Umsetzung weitergeführt, bis die Umwandlung an ϵ -Caprolacton wenigstens 99,5 % betrug. Hierfür wurden 5 h benötigt. Der entstandene Polyester war ein weisser, wachsähnlicher Feststoff bei Raumtemperatur und hatte eine Hydroxylzahl von 56,10, eine Säurezahl von 0,52 und ein Hazen-Index (APHA) in geschmolzenem Zustand von 100.

Beispiele 2 bis 12

Lactone wurden unter Verwendung der in der nachfolgenden Tabelle 1 gezeigten verschiedenen Kohlenstoffverbindungen von Molybdän oder Vanadin polymerisiert. Die für die Polymerisation benötigten Zeiten und die Eigenschaften der erhaltenen Polyester wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen und werden in Tabelle 1 gezeigt. Die Abkürzungen für die Lactone und Initiatoren entsprechen den zuvor verwendeten.

Vergleichsversuche 2 und 3

Bei Verwendung von bekannten Zinnkatalysatoren in Mengen von bis zu 100 ppm benötigte man für eine Umwandlung von 99,5 % bei 170°C 7 h. Die gebildeten Polyester waren zu einem weit grösserem Masse verflüssigt als die erfindungsgemäss erhaltenen.

Tabelle 1

Beispiel	Katalysator	Konzentration des Katalysa- tors (ppm)	Reaktionstem- peratur und Reaktionszeit	Lacton	Initiator	Hydroxyl- Säure- zahl	Hazen- Index (APHA)
2	Molybdän (IV)- n-butylat	5	170°C 3 h	CL 455,42 g	1.4-BG 46,35 g	112,11	20
3	Vanadin(III)- n-butylat	10	170°C 5 h	CL 445,74 g	1.6-HD 55,62 g	112,56	20
4	Vanadyl(V)- n-butylat	10	170°C 5 h	CL 470,00 g	EDA 30,90 g	112,88	50
5	Molybdän(VI)- acetylacetonat	2.5	170°C 5 h	CL 778,85 g	DEG 21,84 g	28,10	20
6	Vanadin(III)- acetylacetonat	20	160°C 5 h	CL 455,42 g	1.4-BG 46,35 g	112,26	20
7	Molybdän- naphthenat	2.5	180°C 3 h	CL 351,00 g	BHB 71,07 g	133,46	20
8	Vanadin- naphthenat	10	190°C 3 h	CL 434,00 g	DEG 109,18 g	207,88	30
9	Molybdän- citrat	10	170°C 2 h	CL 238,00 g	EG 63,86 g	374,01	20

2947978

030024/0774

Fortsetzung Tabelle 1

Beispiel	Katalysator	Konzentration des Katalysa- tors (ppm)	Reaktionstem- peratur und Reaktionszeit	Lacton	Initiator	Hydroxyl- zahl	Säure- zahl	Hazen- Index (APHA)
10	Molybdän- hexacarbonyl	10	170°C 2 h	CL 456,56 g	EG 15,03 g	55,72	0,10	20
11	Molybdän(IV)- n-butylat	50	170°C 10 h	TMCL 594,00 g	EG 31,93 g	90,12	0,46	40
12	Molybdän- naphthenat	20	170°C 4 h	DL 469,00 g	EG 31,93 g	112,35	0,35	30
Vergleichs- versuch 2	Dibutylzinn- oxid	100	170°C 7 h	CL 456,56 g	EG 15,03 g	56,24	0,32	80
Vergleichs- versuch 3	Zinnoctylat	100	170°C 7 h	CL 456,56 g	EG 15,03 g	55,93	0,21	60

030024/0774

2947978

Beispiel 13

Zu 913,12 g ϵ -Caprolacton und 30,06 g Äthylenglycol als Reaktionsinitiator wurden 10 ppm, bezogen auf ϵ -Caprolacton, Zinkbisacetylacetonat als Katalysator gegeben und die Umsetzung wurde in einem Stickstoffstrom bei 190°C durchgeführt. Die Reaktion wurde bis zur Umwandlung von ϵ -Caprolacton von wenigstens 99,5 % durchgeführt. Hierfür benötigte man 4 h. Der erhaltene Polyester war bei Raumtemperatur ein weisser wachsähnlicher Feststoff und hatte eine Hydroxylzahl von 56,25, eine Säurezahl von 0,14 und einen Hazen-Index (APHA) in geschmolzenem Zustand von 20.

Wurde dieser Polyester einer Urethanisierungsreaktion unterworfen, so war die entwickelte Wärme geringer als bei Verwendung des Polyesters gemäss Vergleichsversuch 1. Die maximale erreichte Temperatur betrug 92°C. Die Gelierzeit von 6 Minuten war für eine Verarbeitung ausreichend.

Selbst bei einer verhältnismässig hohen Reaktionstemperatur von 190°C ist der erfindungsgemäss erhaltene Polyester nicht verfärbt, und die bei der Urethanisierungsreaktion erzeugte Wärme ist gering. Ausserdem ist die Gelierzeit lang genug und die Verarbeitbarkeit gut.

Beispiele 14 bis 21

Lactone wurden unter Verwendung der verschiedenen in Tabelle 2 gezeigten Acetylacetonat-Verbindungen von Zink oder Titan polymerisiert. Die für diese Reaktion benötigten Zeiten und die Eigenschaften der erhaltenen Polyester sind in gleicherweise wie in Beispiel 1 bestimmt und werden in Tabelle 2 gezeigt. Die Abkürzungen für die Lactone und Initiatoren sind die gleichen wie vorher.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Katalysator	Konzentration des Katalysa- tors (ppm)	Reaktionszeit und Reaktions- Temperatur	Lacton	Initiator	Hydroxyl- zahl	Skure- zahl	Hazen- Index (APHA)
14	Bisacetylacetonato- titanoxid	10	170°C, 4 h	CL 456,56 g	EG 15,03 g	56,42	0,20	20
15	Zink-bisacetylaceto- nat	50	170°C, 5 h	CL 455,42 g	1,4-BG 46,35 g	112,26	0,16	20
16	Bis(trisacetylacetonato- titan)	5	170°C, 4 h	CL 455,74 g	1,6-HD 55,62 g	112,41	0,19	20
17	Bisacetylacetonato- titanchlorid	10	170°C, 5 h	CL 778,85 g	DEG 21,84 g	28,05	0,18	20
18	Bis(trisacetylacetonato- titan)	5	170°C, 6 h	MCL 381,95 g	1,4-BG 18,00 g	56,10	0,27	30
19	Bisacetylacetonato- titanoxid	20	170°C, 7 h	DMCL 389,36 g	DEG 10,6 g	28,21	0,46	50
20	Bisacetylacetonato- titan-dichlorid	20	170°C, 6 h	DL 469,00 g	EG 31,93 g	112,10	0,42	40
21	Zink-bisacetylacetonat	50	170°C, 5 h	VL 193,8 g	EG 6,2 g	56,05	0,16	20

2947978

030024/0774

Beispiel 22

100 Teile destilliertes ϵ -Caprolacton mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0,015 % wurde in einem mit einem Rührer und einem Stickstoffgas-Einlassrohr ausgerüsteten Reaktor gegeben und auf 110°C erhitzt. Dann wurden als Katalysator 0,001 Teile Molybdän(VI)acetylacetonat zugegeben. Das Gemisch wurde 3 h gerührt, wobei man einen kristallinen Polyester in einer Ausbeute von 99,5 % erhielt. Der Polyester war weiss und fest und hatte ein Molekulargewicht (Zahlen-durchschnittsmolekulargewicht bestimmt aus GPC) von 64.000. Das Polymer hatte eine Reissfestigkeit von 499 kg/cm² und eine Dehnung von 849 %.

Beispiel 23

Das Verfahren gemäss Beispiel 22 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass 0,001 Teile Molybdän(IV)-n-butylat als Katalysator verwendet wurden, und dass das Gemisch aus Lacton und Katalysator 5 h gerührt wurde. Ein kristalliner Polyester wurde in einer Ausbeute von 99,5 % erhalten. Der entstandene Polyester war weiss und hart und hatte ein Molekulargewicht von 61.000. Das Polymer hatte eine Reissfestigkeit von 488 kg/cm² und eine Dehnung von 835 %.

Beispiel 24

Das Verfahren gemäss Beispiel 22 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass ϵ -Caprolacton mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0,007 % verwendet wurde, und dass das Gemisch aus Lacton und Katalysator 5 h gerührt wurde. Es wurde ein weisser, fester Polyester in einer Ausbeute von 99,8 % erhalten. Das Polymer

hatte ein Molekulargewicht von 103.000, eine Reissfestigkeit von 575 kg/cm² und eine Dehnung von 882%.

Vergleichsversuch 4

ϵ -Caprolacton wurde in gleicherweise wie in Beispiel 1 polymerisiert mit der Ausnahme, dass 0,005 Teile Vanadin(II)-acetylacetonat als Katalysator verwendet wurden. Selbst nach 10-stündigem Rühren des Gemisches konnte keine hohe Umwandlung erzielt werden, und man erhielt keinen kristallinen Polyester.

Beispiele 25 bis 28 und Vergleichsversuche 5 bis 9

50 g ϵ -Caprolacton mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0,015 % wurden in eine Glasampulle gefüllt und die in Tabelle 3 gezeigten verschiedenen Katalysatoren wurden zugegeben. Das Innere der Glasampulle war mit Stickstoff gespült worden und dann wurde die Ampulle versiegelt. Die Ampulle wurde unter den in Tabelle 3 gezeigten Bedingungen in einen Geer-Ofen für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton gegeben. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 gezeigt. Bei Verwendung von Molybdän(VI)acetylacetonat als Katalysator wurden hochmolekulargewichtige Polymere mit einer erhöhten Viskosität erhalten. Wurden dagegen andere Katalysatoren einschliesslich Tetraäthyltitanat und Zinnäthylat, wie sie normalerweise für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton verwendet werden, in Gegenwart von organischen Initiatoren angewendet, so wurde keine Erhöhung der Viskosität festgestellt.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Katalysator	Menge (ppm)	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Ausschen des Produktes
25	$\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	50	140	16	Viskosität erhöht
26	"	50	170	44	"
27	"	50	110	44	"
28	"	10	170	44	"
Vergleichs- versuch 5	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	50	140	16	keine Verände- rung der Vis- kosität, gefärbt
Vergleichs- versuch 6	$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$	50	140	16	"
Vergleichs- versuch 7	$\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$	50	140	16	keine Veränderung der Viskosität
Vergleichs- versuch 8	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$	50	140	16	"
Vergleichs- versuch 9	$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	50	140	16	"

Die Erfindung wurde ausführlich und hinsichtlich ihrer spezifischen Ausführungsform beschrieben, aber für den Fachmann ist ersichtlich, dass zahlreiche Änderungen vorgenommen werden können, ohne vom Geist und Umfang der Erfindung abzuweichen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USP 10,